

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-023857

(43)Date of publication of application : 28.01.1992

(51)Int.Cl. C08L 51/08
C08K 3/00
C08K 3/36
C08K 5/54
C08K 5/57
C09D151/08

(21)Application number : 02-128680

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
KOWA KAGAKU KOGYO KK
OHBAYASHI CORP

(22)Date of filing : 18.05.1990

(72)Inventor : HARA YASUAKI
NAKAZATO MORIZO
TAKAICHI YASUNORI
URASHIMA TSUYOSHI
AOYAMA MIKI
NISHIMURA SEIICHI

(54) FLAME RETARDANT COATING MATERIAL AND COATED PRODUCT COATED WITH THE SAME COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating material, containing a polyorganosiloxane graft copolymer emulsion as a principal material, having stretchability and capable of following to cracking in materials and forming films excellent in temperature sensitive characteristics, moisture permeability, etc., and suitable for coating building materials of concrete structures, etc.

CONSTITUTION: A coating material is obtained by blending (A) pts.wt. polyorganosiloxane-based graft copolymer emulsion prepared by carrying out graft copolymerization of an unsaturated vinyl monomer with a polyorganosiloxane with (B) 0.1-10 pts.wt. reaction product of an amino- functional silane and/or a hydrolyzate thereof with an acid anhydride, (C) 1-50 pts.wt. colloidal silica, (D) 0.01-10 pts.wt., preferably 0.1-3 pts.wt. curing catalyst (e.g. dibutyltin dilaurate) and (E) 20-100 pts.wt., preferably 30-60 pts.wt. inorganic filler (e.g. calcium carbonate).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-23857

⑮ Int. Cl.⁵C 08 L 51/08
C 08 K 3/00
3/36

識別記号

L L S

庁内整理番号

7142-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)1月28日

※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 難燃性塗材及び該塗材で塗装した被塗装物

⑰ 特 願 平2-128680

⑱ 出 願 平2(1990)5月18日

⑲ 発 明 者 原 保 明 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 中 里 森 三 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 高 市 恭 規 東京都大田区北糀谷1-9-13 恒和化学工業株式会社技
術研究所内

⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑲ 出 願 人 恒和化学工業株式会社 大阪府豊中市豊南町南6丁目3番13号

⑲ 出 願 人 株式会社大林組 大阪府大阪市中央区北浜東4番33号

⑲ 代 理 人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性塗材及び該塗材で塗装した被塗装物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 不飽和ビニルモノマーがポリオルガ
ノシロキサンに対し10～90重量%グラフト共
重合されたポリオルガノシロキサン系グラフト共
重合体エマルジョン100重量部、

(b) アミノファンクショナルシラン及び/又は
その加水分解物と酸無水物との反応生成物0.1
～10重量部、

(c) コロイダルシリカ1～50重量部、

(d) 硬化用触媒0.01～10重量部、

(e) 無機充填剤20～100重量部

を含有してなることを特徴とする難燃性塗材、

2. 請求項1記載の塗材を用いて塗装された被
塗装物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、コンクリート構造物、プレストレス
コンクリート板、気泡コンクリート板、スレート
板等の建材の塗装に好適に用いられる塗材及び該
塗材で塗装された被塗装物に関し、更に詳述する
とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体エ
マルジョンを主材とし、水分の除去に伴ってエラ
ストマーへ硬化し、伸長性を有する塗膜を形成す
る難燃性塗材及び該塗膜が形成された被塗装物に
関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

従来より、コンクリート構造物、プレストレ
スコンクリート(PC)板、気泡コンクリート
(ALC)板、スレート板等の内外装用建材の仕
上塗材として、セメント系、アクリル系、エポキ
シ系仕上塗材、繊維質系仕上塗材、合成樹脂エマ
ルジョンペイントが多く用いられている。

しかし、これらの仕上塗材は硬質であるため、
素地に発生するクラックに追従できず、素地にク
ラックが生じると仕上塗材面にもクラックが表わ
れ、このためクラック周辺塗膜に浮き、剥離など

の現象が起きるばかりでなく、防水機能を失ってしまう欠点がある。

現在、これら硬質タイプの仕上塗材の欠点であるクラック追従性、防水性を改善した防水性と化粧性とを合わせ持つ弾性系仕上塗材としては、アクリルゴム系、アクリル樹脂系、クロロブレンゴム系、ウレタンゴム系仕上塗材などがあり、アクリルウレタン系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂溶液などを保護材、化粧材として用いる複層弾性仕上塗材、単層弾性仕上塗材が知られている。

これら有機系弾性仕上塗材の塗膜はゴム状弾性の挙動を示すので、素地に発生するクラックに追従でき、塗膜表面へのクラックの発生は低下する。しかし、有機系弾性仕上塗材は難燃性、低温域での伸びなどの特性で劣っている上、透湿性が悪いため、素地と塗膜の界面に水分が凝結して塗膜のふくれや凍害を起こしやすいといった欠点がある。

これらの欠点に対し、シリコーンゴムを主材とした仕上塗材が提案されている。このシリコーン

系弾性仕上塗材には常温硬化型シリコーンゴムを溶剤に溶解させた溶液型と水に分散させたエマルジョン型があるが、これらシリコーン系弾性仕上塗材は、いずれも上記有機系弾性仕上塗材と同様にゴム状弾性を示し、素地に発生するクラックに追従することができ、しかも -20°C 程度の低温域から 60°C 程度の高温域での感温特性に優れた性能を有し、更にシリコーンポリマーの構造を有するため、透湿性、難燃性にも優れたものである。

しかし、かかるシリコーン系弾性塗膜は性能が優れている反面、美観性に欠ける問題点がある。即ち、シリコーン弾性塗膜は汚れの付着が大きいので、汚れ易く、また、メンテナンスにおいて他の樹脂での塗り重ねが難しいという問題がある。

このため、シリコーン系弾性仕上塗材のこれらの欠点を改善することを目的として、EPDMなどのブレンド技術が知られているが、得られる塗膜はゴム状特性が強いため、コーティング膜としての使用はかなり難しい。これに対して、熱可塑

性樹脂エマルジョンとシリコーン系水性エマルジョンとを混合し、これに各種添加剤を添加分散させた内外装用難燃性ゴム状弾性仕上材（特開昭62-267377号公報）が提案されているが、このものは汚れ、難燃性、保存安定性などの点で不十分である。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、伸長性を有して素地のクラック発生に追従でき、しかも低温から高温までの感温特性、透湿性、難燃性、美観性に優れた塗膜を形成し得ると共に、一液硬化型で室温で硬化させることができ、作業性の良い塗装が可能な難燃性塗材及び該塗材で塗装された被塗装物を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、不飽和ビニルモノマーがポリオルガノシロキサンに対し10～90重量%グラフト共重合されたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体エマルジョンを主体とし、これにアミノファンクショナルシラン及び／又はその加水分

解物と酸無水物との反応生成物、コロイダルシリカ、硬化用触媒、更に無機充填剤を配合した塗材とすることが有効であることを知見した。

即ち、上記塗材は、一液硬化のエマルジョン型であるので、安全衛生面での問題もなく、作業性良く被塗装物に塗装し得ると共に、塗装後水分の除去に伴い、エラストマーへ硬化して塗膜を形成すること、この硬化は室温で容易に生じることを知見した。更に、得られた塗膜は、難燃性であり、また伸長性を有すると共に素地との接着性が良いので、素地のクラック発生に追従でき、このため防水機能を損なうことがない上、 -20°C 程度の低温から 60°C 程度の高温に至るまでの感温特性に優れ、特に低温での伸びが良好であり、更に、透湿性に優れるため、塗膜界面での水分凝結をなくすることができるので、凍害を防止し得、しかも汚れが着き難く、優れた耐汚染性を有すること、かつこれらの機能を単層で十分カバーし得ることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

従って、本発明は、

(a) 不飽和ビニルモノマーがポリオルガノシロキサンに対し10～90重量%グラフト共重合されたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体エマルジョン100重量部、

(b) アミノファンクショナルシラン及び/又はその加水分解物と酸無水物との反応生成物0.1～10重量部、

(c) コロイダルシリカ1～50重量部、

(d) 硬化用触媒0.01～10重量部、

(e) 無機充填剤20～100重量部

を含有してなることを特徴とする難燃性塗材及び該塗材を用いて塗装された被塗装物を提供する。

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明の塗材は、上述した(a)～(e)成分を必須成分とするものである。

まず、(a)成分のポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体エマルジョンは、不飽和ビニルモノマーがポリオルガノシロキサンに対してグラフト共重合された共重合体のエマルジョンであり、ポリオルガノシロキサンとしては下記式(1)



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基、 n は0、1又は2の数を示す。)

で示されるものを好適に使用することができる。一方、不飽和ビニルモノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、ブチルアクリレート、ブタジエン、イソプレン等を用いることができるが、これらの中で(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルを好適に用いることができる。

かかるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体エマルジョンは従来より知られている種々の方法を採用することにより調製することができる。例えば、下記式(2)

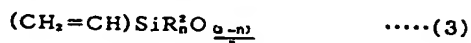


(式中、 R はアルキル基、アリール基等の一価有機基、 R^1 はアルキル基、アシル基等の一価有機基である。)

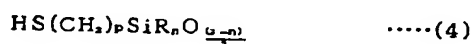
で示されるトリアルコキシシラン、水、グラフト

交叉剤シラン又はシロキサン及び環状オルガノシロキサンをアニオン系乳化剤を使用して乳化した後、従来公知の開環重合触媒を添加して加熱下で開環重合し、中和し、水性エマルジョンを得た後(なお、アニオン系乳化剤と開環重合触媒を兼ねた乳化重合触媒とすることもできる)、得られた水性エマルジョンにラジカル重合触媒の存在下、アクリル酸エステル等の不飽和ビニルモノマーを添加し、加熱下に重合し、pHを調整することにより、オルガノシロキサン系グラフト共重合体エマルジョンを調製することができる。

なお、グラフト交叉剤シラン又はシロキサンとしては、例えば下記一般式(3)



(式中、 R^2 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基、 n は0、1又は2である。)で表されるビニルシロキサンや下記一般式(4)



(式中、 R 、 n は上記と同様の意味を示し、 p は1～6の数を示す。)

で表されるメルカプトシロキサン等を好適に用いることができる。また、環状オルガノシロキサンとしては、例えばヘキサメチルトリシクロシロキサン、オクタメチルテトラシクロシロキサン、デカメチルペンタシクロシロキサン等が用いられ、乳化重合触媒としては、例えばラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリエチレングリコール硫酸エステル塩等が用いられる。

この場合、本発明では上記不飽和ビニルモノマーのポリオルガノポリシロキサンに対するグラフト共重合量を10～90重量%、好ましくは20～60重量%とするものである。グラフト共重合量が10重量%に達しないと、塗材にした場合、美観性の点で問題が生じる。即ち、塗膜は汚れ付着が大きくなり、タック感が生じると共に、メンテナンスにおいて、他の樹脂の塗り重ねが難しくなる。逆に、90重量%を超えると、-20℃程度の低温域から60℃程度の高温域での感温特性

が不足し、例えば低温域で伸長性を有しなくなるなどの問題が生じると共に、難燃性も十分でなくなる。

また、上記オルガノシロキサン系グラフト共重合体の分子量は特に制限されないが、10,000以上、より好ましくは100,000~1,000,000であることが望ましく、更に、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体1分子中にケイ素原子に結合するヒドロキシル基を少なくとも2個有することが好ましい。このオルガノシロキサン系グラフト共重合体のエマルジョン中の濃度は通常10~70重量% (105℃×3時間の不揮発分) とすることができる。

次に、本発明で用いる (b) 成分は、アミノファンクショナルシラン及び/又はその加水分解物と酸無水物との反応生成物で、これは本発明の塗材に基材との接着性向上効果をもたらすものである。なお、この (b) 成分の反応生成物は、次の (c) 成分のコロイダルシリカとの調製物として配合することが好ましく、これによりコロイダル

シリカの (A) 成分に対する補強性を高めることができる。

ここで (b) 成分の反応生成物の合成に使用することができるアミノファンクショナルシランとしては、例えば下記式 (5)



(式中、 R^2 は2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基、あるいはN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基等のアミノ基含有一価有機基、 m は1~4の整数であり、 R^1 は上記と同様の意味を示す。)

で示されるシランを用いることができ、具体的には3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-トリエチレンジアミンプロピルトリメトキシシラン、N-トリエチレンジアミンプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。更に、本発明において

は、これらの (部分) 加水分解物も使用でき、これらのアミノファンクショナルシラン、その加水分解物の1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

また、(b) 成分の反応生成物の他方の出発物質である酸無水物としては、例えばメチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルハイミック酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、フタル酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、マレイン酸無水物、ピロメリト酸無水物、こはく酸無水物、ポリアゼライックポリアンハイドラド、トリメリト酸無水物、ナド酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ドデシルこはく酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、クロロレンジック酸無水物等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

これらアミノファンクショナルシラン及び/又はその加水分解生成物と酸無水物との反応は、発

熱反応であるため、室温で単に両者を混合するだけで容易にこれらの反応生成物を得ることができる。なお、このようにして得られる反応生成物はゲル化を起こし易いので、上記反応は有機溶媒の存在下で行なうことが望ましい。この有機溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

なお、上記反応において、アミノファンクショナルシラン及び/又はその加水分解物と酸無水物との反応モル比は等モルが好適であるが、いずれか一方を過剰に使用しても何ら差支えない。

本発明で使用される (c) 成分のコロイダルシリカとしては、その種類に制限はないが、例えば粒径10~40 μ mで、ナトリウムやアルミニウムイオンで安定化したものを好適に使用でき、このようなものとしては市販品として商品名スノーテックス40 (日産化学社製) などがあり、容易に

入手することができる。

本発明においては、上述したように (b) 成分の反応生成物と (c) 成分のコロイダルシリカとは、調製物として配合するようにすることが好ましいが、この場合、(b) 成分と (c) 成分の使用量は、(a) 成分 100 部 (重量部、以下同じ。) に対して (b) 成分 0.1 ~ 10 部、(c) 成分 1 ~ 50 部とすることが好ましい。また (c) 成分のコロイダルシリカ 100 部に対して (b) 成分の反応生成物を 0.1 ~ 20 部とすることが好ましい。(b) 成分の反応生成物の使用量が上記範囲より少ないと基材との接着性向上効果が十分でない場合があり、逆に多すぎると塗材の流動性が低下する場合がある。

この (b) 成分と (c) 成分との調製物を得る場合、所要量のコロイダルシリカに (b) 成分の反応生成物を室温において攪拌を行ないながら徐々に滴下することにより調製することができる。この場合、滴下初期においては不溶物が生じるが、更に攪拌を続けると全体が均一化した半透明状の

により乳化剤と水を使用して O/W 型エマルジョンとしておくことが望ましい。この硬化用触媒は、(a) 成分中のシロキサン分 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 部、特に 0.1 ~ 3 部の範囲とすることが好ましい。使用量が 0.01 部より少ないと本発明の塗材を十分満足できる程度に硬化させることができない場合があり、逆に 10 部より多くしても硬化反応に格別の効果の向上が認められず、かえって得られる塗膜がクラッキングを生じやすくなる場合がある。

(e) 成分の無機充填剤としては、炭酸カルシウム、コロイダルシリカ以外のシリカ、クレー、カオリン、タルク等の体質顔料や二酸化チタンなどが挙げられるが、これらの中では炭酸カルシウム、二酸化チタンが好ましく用いられる。これら無機充填剤の使用量は、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上併用して (a) 成分 100 部に対して 20 ~ 100 部、特に 30 ~ 60 部とすることが好ましい。20 部より少ない使用量では、本発明の塗材の硬化皮膜の耐燃性が不足する場合がある。

流動性を有する液体状物となる。このようにして得られる (b) 成分と (c) 成分との調製物の使用量は、(A) 成分 10 部に対して 1 ~ 60 部、特に 3 ~ 30 部とすることが好適である。1 部未満であると塗膜の伸長性が十分でない場合があり、逆に 60 部より多く使用すると塗膜の伸び率が小さくなり、コーティング剤として使用した場合、厚膜状物にあってはクラックが生じ易くなる場合がある。

(d) 成分の硬化用触媒は、本発明の塗材を硬化させるためのもので、硬化用触媒としては、例えばジブチルすずジラウレート、ジオクチルすずジラウレート、ジブチルすずジアセテート、オクチル酸すず、ラウリン酸すず、オクチル酸鉄、オクチル酸鉛、テトラブチルチタネート等の有機酸の金属塩、n-ヘキシルアミン、グアニジン等のアミン化合物又はこれらの塩酸等の塩を挙げることができ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上併用して用いることができる。なお、これらの硬化用触媒の使用量は、その使用に際しては予め常法

逆に 100 部より多いと、硬化皮膜は伸長性がなくなって伸びが不十分となり、特に低温下でこの傾向が著しく強くなり、更に塗材の粘度が極端に高くなって塗材の安定性を損ない、また作業性も悪くなる場合が生じる。

なお、本発明の塗材には必要に応じ、上述した必須成分のほか、例えば増粘剤、分散剤、安定剤、消泡剤、着色顔料等を常用量で配合することができる。

上述した成分を使用して本発明の塗材を調製する方法は特に制限されないが、望ましい配合順序は、まず (a) 成分のポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体エマルジョンを調製した後、これに上述した (b) 成分と (c) 成分との調製物を混合し、次いで (d) 成分の硬化用触媒を混合し、これらを均一に混合した後、(e) 成分の無機充填剤を混合する方法が好適に採用される。なお、混合は通常の攪拌装置を使用して行なうことができる。

このようにして得られる本発明の塗材は、コン

クリート構造物、PC板、ALC板、スレート等の内外装建材の塗装に好適に使用することができ、特に下地のクラックが生じ易く、しかも塗膜に難燃性が要求される用途に最適である。

本発明の塗材は常法により塗装でき、塗膜は水分の蒸発に伴って室温においてもエラストマーへ硬化する。なお、本発明の塗材は単層で塗膜を形成しても優れた機能を合わせ持つものであるが、場合によっては他の塗料で下塗りした後、本発明の塗材を仕上げ用として塗装したりすることができる。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の塗材は、安全衛生上の問題を生じずに作業性良く被塗装物に塗装し得るものであると共に、室温で容易に硬化して弾性塗膜を形成するものである。また、得られた塗膜は、伸長性を有すると共に、素地との接着性に優れるので、素地のクラック発生に追従でき、このため防水性能に優れ、しかも低温から高温までの感温特性、透湿性、美観性などに優れ、かつ

高い難燃性を有するものである。

以下、実施例と比較例を示し、本発明について更に具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部はいずれも重量部を示す。

〔実施例1〕

① オクタメチルシクロテトラシロキサン500部、フェニルトリエトキシシラン1.8部、γ-メルカプトプロピルジメトキシシラン44部、水350部及びドデシルベンゼンスルホン酸10部をホモミキサーを用いて乳化し、更に圧力3000psiでホモジナイザーを2回通して安定なエマルジョンを得た後、これをフラスコに仕込み、70℃で12時間加熱した。次いで、室温まで冷却し、24時間放置後、炭酸ナトリウムを用いてpH7.0に調整した。このエマルジョンの不揮発分(105℃×3時間)は48重量%であった〔ポリオルガノシロキサンエマルジョン(I)〕。

② 上記エマルジョン(I)73部(不揮発分と

して35部)、水15部及び1%過硫酸アンモニウム液3.5部をフラスコに仕込み、70℃まで昇温した。これにメチルメタクリル酸9部(エマルジョン(I)のポリオルガノシロキサンに対して25重量%)を3時間かけて滴下し、更に90℃にて後重合した後、室温に戻し、炭酸ナトリウムでpH7.0に調整した。このエマルジョンの不揮発分は46重量%で、粘度は120cpsであった〔ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体エマルジョン(II)〕。

③ 一方、マレイン酸無水物98部とエタノール319部とからなる混合物に3-アミノプロピルトリエトキシシラン221部を室温にて滴下し、攪拌下に反応させてマレイン酸無水物と3-アミノプロピルトリエトキシシランとの反応生成物を得た。

④ この反応生成物1.7部とコロイダルシリカ(日産化学社製、商品名スノーテックス40S)15.6部とを攪拌機で混合し、これをエマルジョン(II)100部にホモミキサーで攪拌し

ながら加え、更に自己乳化型スズ触媒(ジブチルすずジラウレート30部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1部及び水69部を常法により乳化して得られた生成物)1.6部を加えてエマルジョン組成物を調製した。このエマルジョン組成物の不揮発分は40重量%、粘度は20cps、pHは6.2であった〔エマルジョン組成物(III)〕。

⑤ エマルジョン組成物(III)に第1表に示す割合で酸化チタン、水、添加剤を混合して塗材A、Bを作製した。

次に、これらの塗材をフッ素樹脂製板状体にキャストイングし、温度25℃、相対湿度60%の雰囲気中に1週間放置養生し、厚さ1mmのゴムシートが得られた。このゴムシートについて下記の試験を行なった。

強度、伸び率

JIS A6910で規定する伸長性試験に準じて行なった。

塗装性

フラット性、ユズハダの有無、凹凸の有無それぞれについて目視で観察し、良好（○）、可（△）、不可（×）の3段階基準で評価した。

作業性

フラット、ユズハダ、凹凸のそれぞれのパターンについて吹付け作業性を観察し、良好（○）、可（△）、不可（×）の3段階基準で評価した。

耐汚染性

粉顔料（カーボンブラック）を塗膜面にふりかけ、1時間静置した後、余分な粉顔料をエアーで吹きとばし、さらに水道水で洗浄したときの汚染の回復性を観察し、良好（○）、可（△）、不可（×）の3段階基準で評価した。

可燃性

J I S A 1 3 2 1 に規定する表面試験方法に準じて行なった。

〔比較例1〕

実施例1において、メチルメタクリル酸によるグラフト共重合を行なわずに、即ち、②の操作を省略した以外は同様にして塗材を作製した。しか

し、このものは塗膜（シート）作成ができなかった。

〔比較例2〕

実施例1において、②の操作中、メチルメタクリル酸の使用量を9部から2部（ポリオルガノシロキサンに対して約6重量%）に変更した以外は同様にして塗材を作製し、これより塗膜（シート）を作成して、実施例1と同様の試験を行なった。

この塗膜はタックが若干あり、汚れもつき易かった。

〔比較例3〕

実施例1において、②の操作中、メチルメタクリル酸の使用量を9部から38部（ポリオルガノシロキサンに対して約110重量%）に変更した以外は実施例1と同様にして塗材を作製し、これより塗膜（シート）を作成して、実施例1と同様の試験を行なった。

以上の結果を第1表に併記する。

〔実施例2〕

実施例1で得られたエマルジョン組成物（Ⅲ）を用い、第2表に示す配合で塗材F～Iを作製し、同様に塗膜（シート）を作成して前記諸試験を行なった。結果を第2表に併記する。

なお、強度、伸び率の測定は、-10℃、20℃、60℃の各温度で行なった。この場合、伸び率の20℃での数値は標線間距離、-10℃、60℃での数値はつかみ間の伸び率を示す。

第 1 表

配合量	エマルジョン組成物(Ⅲ)	グラフト共重合量(重量%)	実施例			比較例		
			A		B	C	D	E
			25	44.5				
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
組成物(Ⅲ)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
グラフト共重合量(重量%)	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0
配合量	25	44.5	25	44.5	31.0	31.0	31.0	31.0

第1, 2表の結果より、本発明の塗材は、感温特性、塗装性、作業性、耐汚染性、難燃性に優れていることが認められる。

第 2 表

	実 施 例	2		
		F	G	I
エマルジョン組成物(Ⅳ)		38.0	50.0	30.0
酸化チタン		23.0	12.0	14.0
体質顔料		—	20.0	24.0
水		34.5	13.5	21.5
添加剤		4.5	4.5	5.0
合 計		100.0	100.0	100.0
配 合 量 (部)	強度 (kg/cm ²)	39.4	34.3	18.3
	20℃	21.5	20.6	12.0
	60℃	14.2	14.6	8.1
	伸び率 (%)	18.1	18.4	99.2
	20℃	67.7	64.0	123.5
	60℃	46.2	45.4	86.0
	フラット	○	○	○
	ユズハダ	○	○	○
	凹 凸	○	○	○
	作業性	○	○	○
試 験 結 果	耐汚染性	○	○	△
	難燃性	△	○	○
	その他	△	○	○

出願人 信越化学工業株式会社
(他2名)

代理人 弁理士 小 島 隆 司
(他1名)

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

C 08 K 5/54

5/57

C 09 D 151/08

識別記号

P G X

庁内整理番号

7142-4 J

- ②発 明 者 浦 島 強 東京都大田区北糀谷 1-9-13 恒和化学工業株式会社技術研究所内
- ②発 明 者 青 山 幹 東京都清瀬市下清戸 4-640 株式会社大林組技術研究所内
- ②発 明 者 西 村 清 一 東京都清瀬市下清戸 4-640 株式会社大林組技術研究所内